

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-047227

(43)Date of publication of application : 21.02.1995

(51)Int.Cl.

B01D 53/56

B01D 53/81

B01D 53/04

B01J 20/06

B01J 20/34

(21)Application number : 05-193335

(71)Applicant : KOBE STEEL LTD

(22)Date of filing : 04.08.1993

(72)Inventor : OSAKA KUNIO  
MASUDA TOYOHICO  
TAKAHASHI MADOKA  
NISHIYAMA TAKESHI  
NISHIDA SEIJI  
NISHIDA NORITO

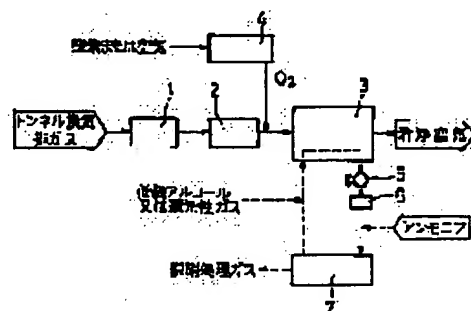
2

## (54) PURIFICATION OF EXHAUST GAS CONTAINING NITROGEN OXIDE IN LOW CONCENTRATION

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To efficiently perform desorption/regeneration by low heat energy by passing exhaust gas containing nitrogen oxides in low concn. through an adsorbent bed mainly composed of hydrous iron oxide and subsequently heating the adsorbent bed at low temp. using regeneration gas to regenerate the same.

**CONSTITUTION:** Exhaust gas containing nitrogen oxide in low concn. is passed through a filter 2 from a blower 1 to be sent to an NOx adsorbing tower 3 along with ozone from an ozone generator 4 and brought into contact with an adsorbent bed mainly composed of hydrous iron oxide to adsorb NOx. The adsorbent bed is heated by a heater 6 while the air of a circulating system is circulated by a blower 5 to adjust the inlet temp. of a denitration reactor 7 to about 200° C to raise the temp. of the adsorbent tower 3 held to the normal temp. Lower alcohol or reductive gas is sent into the adsorbing tower 3 from a desorbing/regenerating gas supply line to perform the desorption/regeneration of the adsorbent.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

31.07.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-47227

(43) 公開日 平成7年(1995)2月21日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 53/56				
53/81				
53/04	Z A B G			
B 0 1 J 20/06		A 7202-4G		

B 0 1 D 53/ 34 1 2 9 A

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-193335

(22) 出願日 平成5年(1993)8月4日

(71) 出願人 000001199

株式会社神戸製鋼所

兵庫県神戸市中央区臨浜町1丁目3番18号

(72) 発明者 大坂 邦夫

兵庫県神戸市中央区臨浜町1丁目3番18号

株式会社神戸製鋼所神戸本社内

(72) 発明者 増田 豊彦

兵庫県神戸市中央区臨浜町1丁目3番18号

株式会社神戸製鋼所神戸本社内

(72) 発明者 高橋 円

兵庫県神戸市中央区臨浜町1丁目3番18号

株式会社神戸製鋼所神戸本社内

(74) 代理人 弁理士 植木 久一

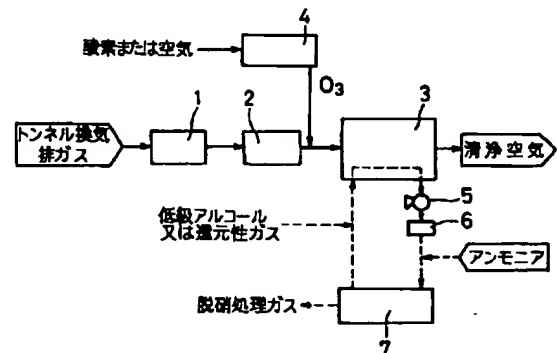
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低濃度窒素酸化物含有排ガスの浄化方法

(57) 【要約】

【目的】 NO<sub>x</sub> 含有排ガスの吸着除去装置における脱着・再生時の温度を低減し、少ない熱エネルギーで効率よく脱着・再生を行なうことのできる方法を確立すること。

【構成】 低濃度の窒素酸化物を含む排ガスを、含水酸化鉄を主成分とする吸着剤層に通過させることにより窒素酸化物を吸着除去した後、該吸着剤層を、低級アルコールおよび/または還元性ガスを含む空気もしくは燃焼排ガスを再生ガスとして使用し、200℃以下の温度に加熱して再生する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 低濃度の窒素酸化物を含む排ガスを、含水酸化鉄を主たる吸着成分とする吸着剤層に通過させることにより窒素酸化物を吸着除去した後、該吸着剤層を、低級アルコールおよび／または還元性ガスを含む空気もしくは燃焼排ガスを再生ガスとして使用し、200℃以下の温度に加熱して再生することを特徴とする低濃度窒素酸化物含有排ガスの浄化方法。

【請求項2】 低級アルコールが、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のアルコールである請求項1記載の低濃度窒素酸化物含有排ガスの浄化方法。

【請求項3】 還元性ガスが、一酸化炭素および／またはアンモニアである請求項1または2記載の低濃度窒素酸化物含有排ガスの浄化方法。

【請求項4】 空気もしくは燃焼排ガスが、湿潤空気もしくは湿潤排ガスである請求項1～3のいずれかに記載の低濃度窒素酸化物含有排ガスの浄化方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は低濃度の窒素酸化物（NO<sub>x</sub>）を含む排ガスの浄化方法に関し、特に含水酸化鉄を主たる吸着成分とする吸着剤層にNO<sub>x</sub>含有排ガスを通してNO<sub>x</sub>を吸着除去するに際し、吸着破過後の脱着再生を効率良く行ない、吸着除去と脱着再生を繰り返すことによりNO<sub>x</sub>を効率良く除去できる様にしたNO<sub>x</sub>含有排ガスの浄化方法に関するものであり、この方法は、自動車用トンネルや屋内駐車場等からの排気中に含まれる数ppm オーダの低濃度NO<sub>x</sub>を吸着除去し大気汚染を防止する為の浄化法として有効に活用できる。

## 【0002】

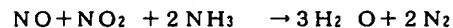
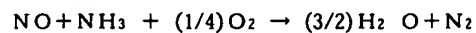
【従来の技術】 従来より、煙道ガスの様に数ppm程度の濃度のNO<sub>x</sub>を含む排ガスからのNO<sub>x</sub>除去法としては、酸化チタンに担持された酸化バナジウム触媒を使用し、アンモニアを還元剤として用いて窒素に還元し無害化する方法が広く用いられている。ところがこの方法は、自動車トンネル排気の様にNO<sub>x</sub>濃度が数ppm程度である低NO<sub>x</sub>濃度ガスに対しては除去効率が低く、またNO<sub>x</sub>濃度の変動も激しいためその都度過不足なく適量の還元剤を添加することが困難であり、更には触媒コストが高いこともあって、直接この方法をトンネル排気等の浄化に適用することは困難である。そのため従来は、種々の吸着剤によりNO<sub>x</sub>を吸着して濃縮し、これを脱着後脱硝装置により無害な窒素まで変換する方法が採用されている。

【0003】 たとえば図2は公知のNO<sub>x</sub>含有排ガス浄化法を示すフロー図であり、3ppm程度のNO<sub>x</sub>を含むトンネル換気排ガスを送風機1によりフィルター2を通してNO<sub>x</sub>吸着塔3へ送り、この部分でNO<sub>x</sub>を吸着除去してNO<sub>x</sub>濃度を0.6ppm程度以下に低減した後、

浄化ガスとして大気へ放出する。このときフィルター2では塵埃等を除去することにより、該塵埃等が吸着剤に付着するのを防止し、またフィルター2からNO<sub>x</sub>吸着塔3への排ガス供給ラインで、空気又は酸素をオゾン発生機4に通すことによって得られるオゾンを混入させ、排ガス中に含まれる難吸着性のNOを易吸着性のNO<sub>2</sub>に変える（NO + 1/3O<sub>3</sub> → NO<sub>2</sub>）ことによってNO<sub>x</sub>除去率を高めている。尚NO<sub>x</sub>吸着塔3の上流側で添加されるオゾンは吸着塔3内で消費されてしまうため、浄化ガス中にオゾンが混入してくることはない。

【0004】 そして吸着塔3内に充填された吸着剤のNO<sub>x</sub>吸着量が飽和（破過）すると、排ガス供給を止めて破線で示す脱着・再生及び脱硝工程の循環系に切換え、循環系の空気を送風機5で循環しながらヒーター6で加熱して脱硝反応装置7に供給し、つづいて吸着塔3へ送給し、脱着されたNO<sub>x</sub>にアンモニアを混入して脱硝反応装置7に通し、下記の反応によってNO<sub>x</sub>を無害の窒素に変えてから放出する。

## 【0005】



【0006】 この脱着・再生および脱硝工程で吸着塔3内の吸着剤の活性が回復されると、該脱着・再生ラインを閉じて排ガス吸着ラインに切換え、この操作を繰り返すことによって排ガスの浄化を行なう。そして通常はNO<sub>x</sub>吸着塔3を2基以上併設し、吸着と脱着・再生を交互に行なうことによって連続的に排ガス処理が行なえる様にしている。

【0007】 この様なNO<sub>x</sub>除去に用いられる吸着剤としては、たとえば活性アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア等の担体にNa、K、Mg、Ca等の酸化物やFe、Cu、Co、Ni、Mn等の酸化物を担持させた吸着剤（特開平4-367707号や特開平4-176335号等）、炭素系吸着剤（特開平4-78421号等）、ゼオライト系吸着剤（特開平1-155934号等）、モルデナイトやクリノプチロライト等の凝圧岩吸着剤（特公昭63-22181号等）が知られており、これらの吸着剤を使用し、前述の様な吸着と脱着・再生を繰り返すことによって、それなりのNO<sub>x</sub>除去効果を得ている。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】 ところが上記の様な吸着剤を用いるNO<sub>x</sub>除去法の場合、200℃程度以下の低温では吸着活性が殆んど回復されないで、脱着・再生時の処理温度は200℃超の高温、通常は300～600℃程度に高めなければならず、脱着・再生に要する熱エネルギーは軽視できない。しかも脱着ガスを無害な窒素に還元するための好ましい脱硝処理温度は200℃前後であるから、上記の様に高温の脱着・再生工程で排出される高温の脱着ガスは、その後一旦200℃程度に

降温してから脱硝反応装置へ導入しなければならず、 $\text{NO}_x$  除去設備全体としてのエネルギーロスはかなり大きくなる。殊にトンネル換気排ガス処理設備の様に大規模な浄化設備においては、この様なエネルギーロスは経済的に大きな負担となる。

【0009】本発明は上記の様な事情に着目してなされたものであって、その目的は、低濃度の $\text{NO}_x$  含有排ガスから $\text{NO}_x$  を効率良く吸着除去できると共に、吸着後は低い温度で脱着・再生を行なうことができ、設備全体としての消費熱エネルギーを低減することのできる $\text{NO}_x$  含有排ガスの浄化方法を提供しようとするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決することのできた本発明に係る浄化方法の構成は、低濃度の窒素酸化物を含む排ガスを、含水酸化鉄を主たる吸着成分とする吸着剤層に通過させることにより窒素酸化物を吸着除去した後、該吸着剤層を、低級アルコールおよび／または還元性ガスを含む空気もしくは燃焼排ガスを再生ガスとして使用し、 $200^\circ\text{C}$ 以下の温度に加熱して再生するところに要旨を有するものである。

【0011】このとき使用される低級アルコールとしては、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$  のアルコール、具体的にはメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコールなどが好ましく、また還元性ガスとしては、一酸化炭素および／またはアンモニアが好ましい。また空気もしくは燃焼排ガスとして、湿潤空気もしくは湿潤排ガスを使用すると、吸着剤の脱着・再生をより効率よく行うことができるので好ましい。

【0012】

【作用】上記の様に本発明では、含水鉄酸化物を主たる吸着成分とする $\text{NO}_x$  吸着剤を使用し、図2に示した様なフローに従って排ガス中の $\text{NO}_x$  を吸着除去した後、 $\text{NO}_x$  吸着量が飽和して吸着剤が破過した後の脱着・再生工程では、再生ガスとして低級アルコールおよび／または還元性ガスを含む空気もしくは脱硝のための昇温工程で生じる燃焼排ガスをを用いて再生を行なうものであり、この様な吸着剤および脱着・再生法を採用すると、低濃度の $\text{NO}_x$  を含む排ガス中の $\text{NO}_x$  を効率良く吸着除去できると共に、脱着・再生を $200^\circ\text{C}$ 以下の低温で効率良く実施することができ、且つ吸着と脱着・再生を多回数繰り返したとしても吸着剤の $\text{NO}_x$  吸着活性は殆んど低下することがなく、 $\text{NO}_x$  除去設備全体の熱エネルギー消費量を大幅に低減することができる。

【0013】本発明で使用する $\text{NO}_x$  吸着剤は、上記の様に含水鉄酸化物を主たる吸着成分とするものであり、たとえば $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  で示される含水鉄酸化物を主成分とする種々の吸着剤が挙げられ、該吸着剤は担体成分として $\text{SiO}_2$  や $\text{Al}_2\text{O}_3$  等を相当量含有してもよく、更には他の金属酸化物として $\text{Cu}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{M}$

$\text{n}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ 等の金属酸化物を少量含むものであってもよく、好ましくは吸着成分として含水鉄酸化物を20重量%以上、より好ましくは40重量%以上含有するものが使用される。

【0014】この様な含水鉄酸化物系吸着剤は、鉄または鉄酸化物を主原料として合成したものであってもよく、あるいは含水鉄酸化物を主成分とする天然鉱物をそのまま、もしくは必要により選別もしくは改質して使用することができる。本発明者らが確認したところによると、天然鉱物として得られるリモナイトは本発明において使用される好ましい吸着剤の1つであり、このものは脈石成分として50重量%前後の $\text{SiO}_2$  を含んでいるが、主たる吸着成分として $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  を30～35重量%程度含有している。その他、たとえば北炭化成工業(株)から商品名「LMN-B」として、あるいは日産ガードラー触媒(株)から商品名「N-IDS」等として市販されている含水鉄酸化物系触媒も本発明における好ましい吸着剤として賞用される。

【0015】これら含水鉄酸化物系吸着剤は、顆粒状、碎片状等として使用し得るほか、原料粉末を圧縮成形法や押出成形法等によって任意の形状(たとえばペレット状、短管状、ハニカム状、段ボール状等)に成形し、吸着有効面積の拡大や圧損低減等を増進することも勿論可能である。これら含水鉄酸化物系吸着剤を使用すると、乾燥状態の排ガスをを用いた場合はもとより、湿潤排ガスをそのまま使用した場合でも、当該排ガス中の $\text{NO}_x$  を効率良く吸着除去することができる。

【0016】上記の様な含水鉄酸化物を図2に示した様な $\text{NO}_x$  除去設備の $\text{NO}_x$  吸着塔内へ充填し、 $\text{NO}_x$  含有排ガスと共に少量のオゾンを供給すると、排ガス中の $\text{NO}_2$  は吸着剤表面で含水鉄酸化物中の水分(もしくは排ガス中の湿分)と反応し( $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$ )、硝酸として吸着剤に吸着され、またこの反応で生成した $\text{NO}$ 及び排ガス中に当初から含まれている $\text{NO}$ は、オゾンによって $\text{NO}_2$  に酸化された後( $\text{NO} + 1/3\text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2$ )、上記反応により硝酸として吸着除去される。

【0017】そして上記吸着除去を継続すると、吸着剤の $\text{NO}_x$  吸着量は飽和して破過状態に達するので、脱着・再生と脱着ガスの脱硝処理が行なわれる。このときの脱着・再生は常法により $300 \sim 600^\circ\text{C}$ の脱着用高温ガスを供給することによって実施することも可能であるが、この方法が熱エネルギーの増大によって経済性を著しく損なうことは先に述べた通りである。

【0018】ところが本発明者が種々研究を行なったところによると、この脱着・再生工程で、脱着・再生用のガスとして、低級アルコール(特に $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$  のアルコール)および／または還元性ガス( $\text{CO}$ や $\text{NH}_3$ 等)を含む空気もしくは燃焼排ガスを使用すれば、 $200^\circ\text{C}$ 以下の低温でも脱着・再生を効率良く行なうことができ、

脱着・再生に要する熱エネルギーを大幅に低減し得ることが確認された。

【0019】こうした脱着促進効果が発揮される理由は次の様に考えることができる。即ち低級アルコールおよび／または還元性ガスを含む脱着用ガスを使用すると、低級アルコールおよび／または還元性ガス（ $\text{NH}_3$  や  $\text{CO}$  等）の有する還元作用により、吸着剤中に吸着された  $\text{HNO}_3$  の酸素が奪われ、下記の反応によって硝酸の分解が促進されるものと考えられる。

【0020】 $2\text{HNO}_3 \rightarrow (\text{O}) + 2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$   
一方、還元剤として作用して酸素を奪った低級アルコールや還元性ガスは、その後の脱硝工程で受ける熱とも相まって、たとえば下記の反応により最終的に無害の  $\text{CO}_2$  と  $\text{H}_2\text{O}$  もしくは  $\text{N}_2$  に変換される。

【0021】  
 $2\text{CH}_3\text{OH} + 5(\text{O}) \rightarrow 2\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$   
 $2\text{NH}_3 + 3(\text{O}) \rightarrow 2\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{CO} + (\text{O}) \rightarrow \text{CO}_2$

【0022】即ち本発明では、吸着剤に硝酸として吸着された  $\text{NO}_x$  成分の分解を、低級アルコールおよび／または還元性ガスの還元作用によって促進し、それにより脱着を低温で効率良く進めるものであり、ここで用いられる低級アルコールとしてはメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、ヘプタノール等の  $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$  の低級アルコールが使用される。しかしこの様な低級アルコールを選択したのは、高級アルコールを使用するとその一部が炭化物を生成して吸着塔や脱硝装置内に沈着し、再生効率を低下させる恐れがあるからである。また還元性ガスとしては  $\text{NH}_3$  および  $\text{CO}$  が代表的なものとして挙げられる。これら低級アルコールと還元性ガスは夫々単独で使用してもよく、或は必要により2種以上を併用することも可能である。また本発明者らが実験したところでは、キャリアガスとして用いる空気または燃焼排ガスとして湿潤空気または湿潤燃焼排ガスを使用すると、脱着・再生がより効率良く進むことを確認している。低級アルコールおよび／または還元性ガスの導入量は特に制限されないが、通常は脱着・再生ガス中の混入量として0.03～1%、より好ましくは0.05～0.5%の範囲である。

【0023】尚上記低級アルコールや還元性ガスは200℃以下に加熱された空気をキャリアガスとして吸着塔内へ供給してもよく、或は脱着の為の熱源もしくは脱硝反応の為の熱源として加熱炉等を使用する場合は、該加熱炉の燃焼排ガスを使用することも可能であり、この場合は該排ガスの保有熱を有効に活用し得るばかりでなく、燃焼排ガス中に含まれる  $\text{CO}$  等を還元性ガスとして有効に活用し得るという利点も享受できる。

【0024】ちなみに図1は、本発明の実施例を示す概略フロー図であり、 $\text{NO}_x$  含有排ガスの吸着除去は、図2で説明した様に従来法に従って、送風機1からフィル

ター2を経た後、オゾン発生機4から供給されるオゾンと共に  $\text{NO}_x$  吸着塔3へ供給される。そして  $\text{NO}_x$  吸着塔3内の吸着剤が破過した後に行なわれる脱着・再生に当たっては、循環系の空気を送風機5で循環しながらヒーター6で加熱して、脱硝反応装置7の入口温度を200℃程度に調整して、常温の吸着塔3を昇温する。このとき、ヒーター6として加熱炉を使用するときは、その燃焼排ガスを昇温に利用することもできる。そして本発明では、該脱着・再生用ガス供給ラインの任意の位置から適量の低級アルコール（または還元性ガス）を供給して吸着塔3へ送り込むことにより、前述の如く200℃以下の低温で吸着剤の脱着・再生を行なう。そして脱着された  $\text{NO}_x$  は、その下流側で供給される  $\text{NH}_3$  脱硝反応装置7へ送られ、脱硝反応により無害の  $\text{N}_2$  や  $\text{H}_2\text{O}$  に変換してから、循環系へ戻る以外は脱硝処理ガスとして放出される。このとき、脱硝反応装置7の温度を200℃に設定した場合は、吸着塔3の放熱と脱着熱（脱着時の吸熱）により、吸着塔3の温度は必然的に200℃未満となる。

【0025】尚脱着・再生ガスの昇温には図1に示した様に電熱ヒーター6を使用することも可能であるが、バーナー等による燃焼熱を利用する場合は、当該燃焼排ガスをそのままキャリアガスとして利用することも可能である。また  $\text{NO}_x$  吸着塔3と脱硝反応装置7の間でバーナー加熱を行なう場合は、当該燃焼排ガスを脱着・再生用のキャリアガスとして循環使用し、当該燃焼排ガスの保有熱を有効に活用することも好ましい態様の1つとして推奨される。

【0026】この様に本発明では、 $\text{NO}_x$  含有排ガスからの  $\text{NO}_x$  を吸着除去する際の吸着剤として含水鉄酸化物を主成分とする吸着剤を使用し、特に当該吸着剤が破過した後の脱着・再生工程で脱着・再生用のガスに低級アルコールおよび／もしくは還元性ガスを混入させることにより、200℃以下の低温で脱着・再生を効率良く実施することができる。そしてこの様にして再生された吸着剤は、後記実施例でも明らかにする様に殆んど初期の吸着活性を回復するので、多数回に亘って吸・脱着を繰り返すことができる。

【0027】

【実施例】次に本発明の実施例を示すが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前後記の趣旨に適合し得る範囲で適宜に変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に含まれる。

【0028】実施例

2塔式の自動切換方式の  $\text{NO}_x$  除去装置を使用し、下記の条件で  $\text{NO}_x$  の吸着除去と脱着・再生を繰り返しながら連続的に排ガス浄化と脱着・再生および脱硝を行なった。

【0029】（実験条件）

被処理排ガスのNO<sub>x</sub>含有量: 3ppm

オゾン供給量:

NO<sub>x</sub>吸着剤: 北炭化成工業社製商品名「LMN-B」

(リモナイト: BET比表面積143m<sup>2</sup>/g、細孔容積0.205cc/g) または日産ガードラー触媒社製商品名「N-ID-S-F」(含水鉄酸化物系吸着剤、BET比表面積184m<sup>2</sup>/g、細孔容積0.185cc/g)

NO<sub>x</sub>吸着剤充填量: 66ml (直径27.6mm×長さ110.4mm)

吸着処理条件: 排ガス供給量 6.6リットル/min (室温)

脱着切換時期: 脱硝率が80%未満(入側NO<sub>x</sub>濃度3ppmに対し、出側NO<sub>x</sub>濃度が0.6ppm超)となった時点で脱着・再生に切換え

再生処理条件: 空気または燃焼排ガス供給量1リットル/min (室温換算で)

脱着・再生条件: 170~180℃で低級アルコールまたは還元ガスを含む空気または燃焼排ガスを供給  
上記実験条件の下で脱着・再生条件を種々変更して吸着・浄化と脱着・再生を繰り返し、NO<sub>x</sub>除去効率を調べた。

#### 【0030】実施例1-1

NO<sub>x</sub>吸着剤として「LMN-B」を使用し、脱着・再生ガスとして、180℃の湿潤空気にエチルアルコール1%水溶液を0.25cc/minで2時間供給して脱着し、吸着・浄化と脱着・再生を3回繰り返した。

C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH供給量: 0.25cc/min×120min×0.01=0.3cc / バッチ/吸着剤66cc

結果は図3に示す通りであり、吸・脱着を3回繰り返した後もNO<sub>x</sub>除去率の低下は殆んど認められない。

#### 【0031】実施例1-2

NO<sub>x</sub>吸着剤として「LMN-B」を使用し、脱着・再生ガスとして、180℃の湿潤空気にエチルアルコール1%水溶液を0.25cc/minで2時間供給して脱着し、吸着・浄化と脱着・再生を20~22回繰り返した。

C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH供給量: 0.25cc/min×120min×0.01=0.3cc / バッチ/吸着剤66cc

その結果、初回の吸着時における12時間後の出側ガスのNO<sub>x</sub>濃度は0.05ppmであり、第2回目の脱着・再生後に再び吸着浄化を12時間行なった時の出側ガスのNO<sub>x</sub>濃度は0.4ppm、また、この吸・脱着を20~22回繰り返した後の吸着12時間後の出側NO<sub>x</sub>濃度も0.4ppmであり、吸着活性の低下は殆んど認められなかった。

#### 【0032】実施例1-3

NO<sub>x</sub>吸着剤として「LMN-B」を使用し、脱着・再生ガスとして、170℃の湿潤空気にエチルアルコール1%水溶液を0.25cc/minで2時間供給して脱着し、吸着・浄化と脱着・再生を17回繰り返した。

C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH供給量: 0.25cc/min×120min×0.01=0.3cc / バッチ/吸着剤66cc

結果は図4に示す通りであり、吸・脱着を17回繰り返した後もNO<sub>x</sub>除去率の低下は殆んど認められなかった。

#### 【0033】実施例1-4

NO<sub>x</sub>吸着剤として「LMN-B」を使用し、脱着・再生ガスとして、180℃の湿潤空気にエチルアルコール3%水溶液を0.25cc/minで2時間供給して脱着し、吸着・浄化と脱着・再生を33回繰り返した。

C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH供給量: 0.25cc/min×120min×0.03=0.9cc / バッチ/吸着剤66cc

結果は図5に示す通りであり、吸・脱着を33回繰り返した後もNO<sub>x</sub>除去率の低下は殆んど認められない。

#### 【0034】実施例2

NO<sub>x</sub>吸着剤として「LMN-B」を使用し、脱着・再生ガスとして、180℃の湿潤空気にメチルアルコール1%水溶液を0.25cc/minで2時間供給して脱着し、吸着・浄化と脱着・再生を3回繰り返した。

CH<sub>3</sub>OH供給量: 0.25cc/min×120min×0.01=0.3cc / バッチ/吸着剤66cc

結果は図6に示す通りであり、吸・脱着を4回繰り返した後もNO<sub>x</sub>除去率の低下は殆んど認められなかった。

#### 【0035】実施例3

NO<sub>x</sub>吸着剤として「LMN-B」を使用し、脱着・再生ガスとして、180℃の湿潤空気にプロピルアルコール1%水溶液を0.25cc/minで2時間供給して脱着し、吸着・浄化と脱着・再生を3回繰り返した。

C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH供給量: 0.25cc/min×120min×0.01=0.3cc / バッチ/吸着剤66cc

その結果、初回の吸着時における12時間後の出側ガスのNO<sub>x</sub>濃度は0.05ppmであり、初回の脱着・再生後に再び吸着・浄化を12時間行なった時の出側ガスのNO<sub>x</sub>濃度は0.4ppm、この吸・脱着を4回繰り返した後の吸着12時間後の出側NO<sub>x</sub>濃度は0.4ppmであり、第1回目の脱着・再生後の浄化効率と全く変わらなかった。

#### 【0036】実施例4

NO<sub>x</sub>吸着剤として「LMN-B」を使用し、脱着・再生ガスとして、180℃の湿潤空気にアンモニアを0.1cc/minで2時間供給して脱着し、吸着・浄化と脱着・再生を12回繰り返した。尚、吸着・浄化時間は夫々10時間に設定した。その結果、初回の吸着時における10時間後の出側ガスのNO<sub>x</sub>濃度は0.02ppmであり、初回の脱着・再生後に再び吸着・浄化を10時間行なった時の出側ガスのNO<sub>x</sub>濃度は0.4ppm、この吸・脱着を3回繰り返した後の吸着10時間後の出側NO<sub>x</sub>濃度は0.6ppmであり、4回繰り返した後の出側NO<sub>x</sub>濃度も、3回吸・脱着を繰り返した後のものと全く変わらなかった。

#### 【0037】実施例5

NO<sub>x</sub>吸着剤として「LMN-B」を使用し、脱着・再生ガスとして、180℃の模擬燃焼排ガス(N<sub>2</sub>:58%, O<sub>2</sub>:8%, H<sub>2</sub>O:26%)にエチルアルコール1%水溶液

を0.25cc/minで2時間供給して脱着し、吸着・浄化と脱着・再生を42回繰り返した。結果は図7に示す通りであり、吸・脱着を42回繰り返した後もNO<sub>x</sub>除去効果の低下は殆んど認められない。

#### 【0038】実施例6

NO<sub>x</sub>吸着剤として「N-IDS-F」を使用し、脱着・再生ガスとして、180℃の湿潤空気にCOガスを加えた混合ガス(N<sub>2</sub>:73%,CO<sub>2</sub>:5%,CO:22%)を1000cc/minで1時間供給して脱着し、吸着・浄化と脱着・再生を12回繰り返した。但し、繰り返し単位当たりの吸着・浄化時間は40時間とした。その結果、12回吸・脱着を繰り返した後の40時間吸着処理後の出側ガス中のNO<sub>x</sub>濃度は0.3ppmであり、吸着剤の吸着効率は殆んど低下しないことが確認された。

#### 【0039】比較例1

NO<sub>x</sub>吸着剤として「LMN-B」を使用し、脱着・再生ガスとして、180℃の湿潤空気(相対湿度85%)を単独で2時間供給して脱着し、脱着・再生した後、再度吸着・浄化処理を行ない、出側ガスのNO<sub>x</sub>濃度を調べた。結果は図8に示す通りであり、吸着・浄化処理末期の出側NO<sub>x</sub>濃度は吸・脱着回数が増えるにつれて著しく高まっており、矢張り満足の行く脱着・再生効果が得られていないことを確認できる。

#### 【0040】

【発明の効果】本発明は以上の様に構成されており、含水鉄酸化物を主体とするNO<sub>x</sub>吸着剤を使用し、且つ脱着・再生ガスとして低級アルコールおよび/もしくは還元性ガスを含む空気もしくはは燃焼排ガスを使用すること

によって、該吸着剤の再生を200℃以下の低温で効率よく実施することができ、脱着・再生に要する熱エネルギーを大幅に低減し得ることになった。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明で使用するNO<sub>x</sub>含有排ガス浄化装置を例示するフロー図である。

【図2】従来のNO<sub>x</sub>含有排ガス浄化方法を例示するフロー図である。

【図3】実施例で得たNO<sub>x</sub>吸着剤の脱着・再生効果を例示するグラフである。

【図4】実施例で得たNO<sub>x</sub>吸着剤の脱着・再生効果を例示するグラフである。

【図5】実施例で得たNO<sub>x</sub>吸着剤の脱着・再生効果を例示するグラフである。

【図6】実施例で得たNO<sub>x</sub>吸着剤の脱着・再生効果を例示するグラフである。

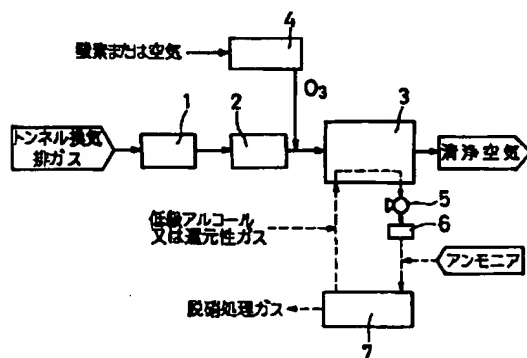
【図7】実施例で得たNO<sub>x</sub>吸着剤の脱着・再生効果を例示するグラフである。

【図8】比較例で得たNO<sub>x</sub>吸着剤の脱着・再生効果を例示するグラフである。

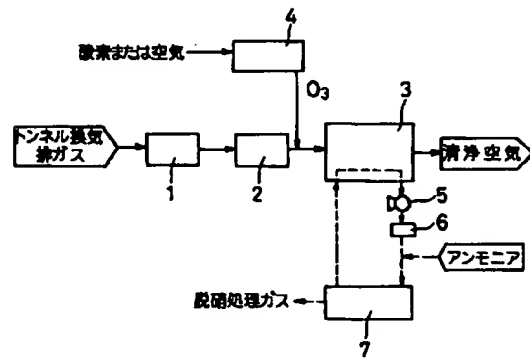
#### 【符号の説明】

- 1 送風機
- 2 フィルター
- 3 NO<sub>x</sub>吸着塔
- 4 オゾン発生機
- 5 送風機
- 6 ヒーター
- 7 脱硝反応装置

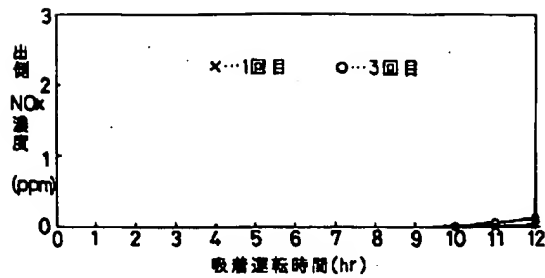
【図1】



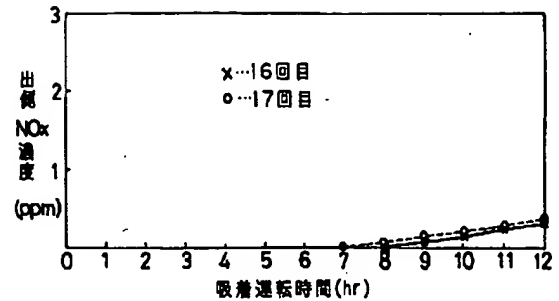
【図2】



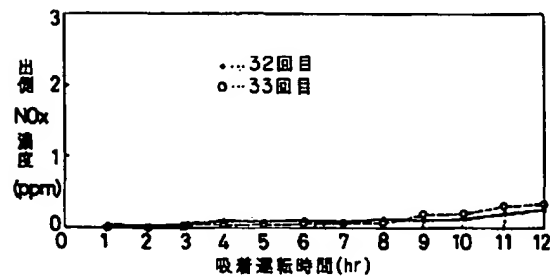
【図3】



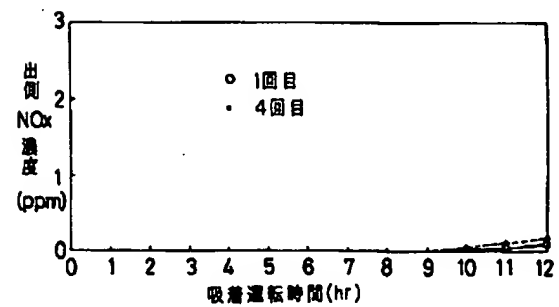
【図4】



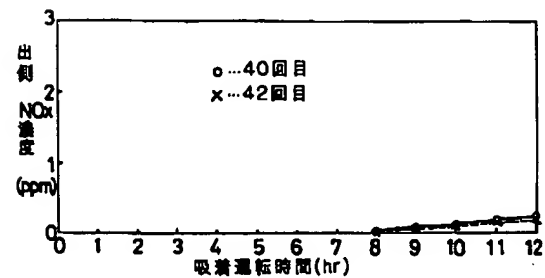
【図5】



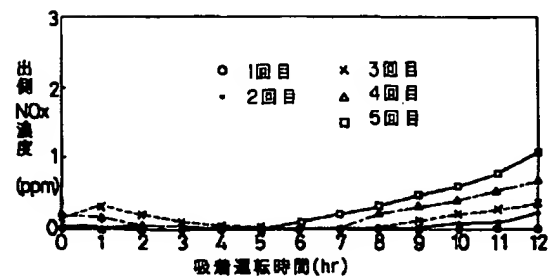
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

B01J 20/34

識別記号 庁内整理番号

F 7202-4G

F I

技術表示箇所

(72)発明者 西山 毅

兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号  
株式会社神戸製鋼所神戸本社内

(72)発明者 西田 清二

宝塚市中山台1-3-15

(72)発明者 西田 伯人

石川県能美郡辰口町三ツ口20